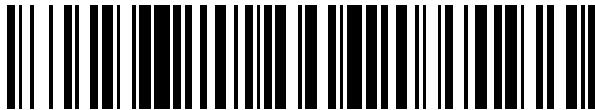


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 642 462**

(21) Número de solicitud: 201500861

(51) Int. Cl.:

C02F 3/32 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

20.11.2015

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.11.2017

(88) Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

29.11.2017

Fecha de concesión:

30.08.2018

(45) Fecha de publicación de la concesión:

06.09.2018

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA (100.0%)
OTRI-Edf. Central. Ctra. de Sacramento, s/n
04120 Almería (Almería) ES

(72) Inventor/es:

ACIÉN FERNÁNDEZ, Francisco Gabriel;
FERNÁNDEZ SEVILLA, Jose María;
MOLINA GRIMA , Emilio y
GÓMEZ SERRANO , Cintia

(54) Título: **Sistema de eliminación de metales pesados en aguas mediante microalgas**

(57) Resumen:

La presente invención propone un "sistema de eliminación de metales pesados en aguas mediante microalgas", que utiliza las propiedades de estos microorganismos como material adsorbente y favorecedor de procesos de oxidación y precipitación, y una secuencia de etapas adecuadamente diseñadas para el funcionamiento óptimo del sistema. El proceso propuesto implica dos etapas claramente diferenciadas, la primera de producción en continuo de microalgas y la segunda más novedosa de puesta en contacto del cultivo de microalgas con las aguas de mina mediante sistemas de retención o recirculación de lodos. De esta forma se minimiza la cantidad de microalga necesaria, permitiendo depurar grandes volúmenes de agua contaminada por unidad de volumen de cultivo de microalgas.

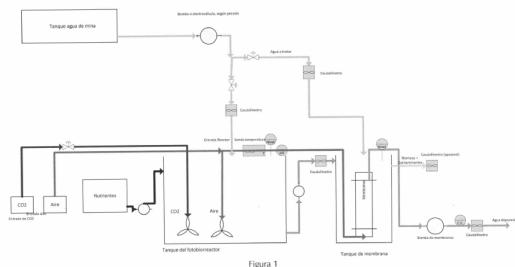


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Sistema de eliminación de metales pesados en aguas mediante microalgas.

5 **Objeto de la invención.**

La presente invención se incluye dentro del campo del tratamiento de aguas contaminadas. E concreto se enmarca en el área de tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados que por su elevada concentración no son aptas para vertido o
10 reutilización.

El objeto de la presente invención es un método de eliminación de metales pesados contenidos en aguas contaminadas, mediante el empleo de cultivos de microalgas vivas, y una secuencia de etapas adecuadamente diseñadas para el funcionamiento óptimo del
15 sistema.

Antecedentes de la invención

20 La contaminación por metales pesados es uno de los mayores retos medioambientales y de salud pública hoy en día. Diversas industrias producen y descargan al medioambiente residuos contaminados con estos metales, tales como la minería, la industria energética y producción de combustibles, la industria de fertilizantes y pesticidas, la metalurgia y acero, etc. De todas estas industrias, la minería y la industria metalúrgica son por su volumen y concentración las más representativas. Las aguas de minería y metalurgia
25 comprenden tanto las aguas de procesado y lavado de mineral, como las aguas que inundan las minas abandonadas y que deben ser bombeadas para garantizar la seguridad de la mina y su entorno.

30 Estas aguas presentan concentraciones variables de metales pesados, además de concentraciones variables de sales y compuestos sulfatados, así como valores de alcalinidad variables entre 2 y 9. Metales como el cadmio, cobre, plomo, cromo y mercurio son altamente contaminantes, especialmente en áreas con alta presión antropogénica. La acumulación de estos metales en suelos pone en riesgo la producción agrícola ya que afecta a la seguridad de los alimentos producidos. {{2774 Simate, G.S. 2014; 2772 Smith, D.P. 1997;}}.

40 Estas aguas deben ser tratadas para remover de las mismas dichos compuestos contaminantes, especialmente aquellos que en caso de ser vertidos al medioambiente pueden ser acumulados en las cadenas tróficas y repercutir negativamente tanto en plantas como animales e incluso seres humanos {{2793 Castañé, P.M. 2003; 2795 Nagajyoti, P.C. 2010; 2794 Tchounwou, P.B. 2012;}}.

45 Existen muchos procesos para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas pero todos ellos conllevan elevados costes asociados al consumo de energía o al empleo de químicos. La eliminación de metales pesados en aguas contaminadas consiste principalmente en métodos físicos, químicos y biológicos {{2804 Volesky, B. 2001;}}. Los métodos convencionales para remover iones metálicos del agua son la precipitación química, la filtración, el intercambio iónico, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana, adsorción en carbón activo, evaporación, etc. Sin embargo, la precipitación química y el tratamiento electroquímico son poco efectivos, especialmente cuando la concentración de metal pesado en el agua es baja, entre 1 y 100 mg/L, además de producir una gran cantidad de residuos sólidos que debe ser posteriormente procesados. El intercambio iónico, el empleo de membranas y la adsorción con carbón activo son muy costosos para tratar grandes caudales de agua o aguas contaminadas con baja

concentración de metales {{2798 Barakat, M.A. 2011; 2799 Lesmana, S.O. 2009; 2796 Wang, J. 2009; 2797 Santos Yabe, M .J. 2003;}}.

- En los últimos años se han puesto muchas expectativas en la aplicación de procesos biotecnológicos a este problema, y hoy día empiezan a aplicarse los primeros procesos comerciales. Cabe destacar la biosorción, que utiliza materiales naturales de origen biológico como bacterias, hongos, levaduras, algas, etc. Estos materiales poseen buenas propiedades como adsorbentes de metales pesados, especialmente a bajas concentraciones, siendo capaces de reducir la concentración de ppm a ppb por lo que son especialmente adecuados para el tratamiento de grandes caudales de agua contaminada con bajas concentraciones de metales pesados {{2805 Wang, J. 2006;}}.
- De entre los procesos biológicos propuestos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, las microalgas son una de las alternativas más interesantes. La biotecnología de microalgas está ganando mucha popularidad en los últimos años como consecuencia de la aplicación de estos organismos en tratamientos de residuos y el desarrollo de los sistemas de producción masivos. Una de las ventajas de las microalgas es que se producen de forma sencilla, con bajos requerimientos (luz solar y CO₂), y que se pueden aplicar simultáneamente en diversos procesos (tratamiento de gases de combustión, aguas residuales, remoción de metales, etc.). Las microalgas han desarrollado un amplio espectro de mecanismos (intracelulares y extracelulares) para soportar la toxicidad de metales pesados {{2803 Suresh Kumar, K. 2015;}}. Su facilidad de producción así como su capacidad para remover metales pesados han llevado a numerosos investigadores a profundizar en este campo. En este sentido se ha reportado que el consumo de metales pesados por las microalgas es superior a los procesos físico-químicos convencionales empleados para eliminar estos metales pesados {{2801 Narula, P. 2015; 2800 Perales-Vela, H.V. 2006; 2803 Suresh Kumar, K. 2015; 2802 Vílchez, C. 1997;}}.
- Para la aplicación de las microalgas al tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados se han propuesto dos estrategias distintas. Por un lado la producción de microalgas en la propia agua contaminada de forma que la biomasa consuma parte de los metales pesados presentes en el agua, y otros sean adsorbidos en la superficie de la biomasa. Esto implica crecer la biomasa de microalga en el propio agua contaminada y posteriormente cosecharla para retirar los metales pesados retenidos. Por otro lado se ha propuesto emplear las microalgas únicamente como material adsorbente. En este caso la biomasa seca de microalgas, bien en suspensión o inmovilizada, se añade al agua contaminada y se agita suficientemente para ponerla en contacto eficiente con los metales pesados de forma que estos se adhieran a su superficie. Posteriormente la biomasa se retira del agua mediante procesos de separación de sólidos. La primera tecnología tiene el problema de la baja capacidad de tratamiento de agua debido a los largos tiempos de crecimiento o duplicación de la biomasa de microalgas, que en el mejor de los casos son de un día. La segunda tecnología tiene el problema del coste, ya que además de necesitar un reactor para producir la biomasa se hace imprescindible una etapa de cosechado y secado de la misma, antes de poderla usar en la remoción de los metales pesados.

Descripción de la invención

- La presente invención se refiere a un método de eliminación de metales pesados contenidos en aguas contaminadas, mediante el empleo de cultivos de microalgas vivas y una secuencia de etapas adecuadamente diseñadas para el funcionamiento óptimo del sistema. Se trata de un proceso robusto y escalable, que puede llevarse a cabo en distintas ubicaciones y condiciones ambientales ya que no depende de un tipo de

microalga concreta si no que es adaptable a cualquier especie de microalga. Además, es un proceso competitivo en coste, siendo su única dificultad el gran tamaño de los equipos necesario debido a los elevados caudales de agua contaminada a tratar.

5 El proceso comprende:

- Un reactor de producción de microalgas empleando las aguas residuales disponibles. Este reactor se emplea para producir la biomasa de microalgas a emplear en el proceso de depuración de agua contaminada. Su tamaño viene determinado por el caudal de agua contaminada a depurar, y debe operarse en modo continuo para generar un flujo constante de cultivo de microalga como producto.
- Una unidad de contado del cultivo de microalga con el agua contaminada, en la que la microalga se pone en contacto con los metales pesados y los elimina de la misma mediante procesos combinados de consumo, adsorción y precipitación. En este reactor la elevada producción de oxígeno y alcalinidad de las microalgas vivas favorecen los procesos oxidativos y la precipitación de los metales pesados, aumentando notablemente la remoción de los mismos del agua respecto al proceso biológico de consumo o el físico-químico de adsorción en superficie.
- Una unidad de separación de la biomasa de microalga del agua contaminada tratada para adecuarla a los parámetros de vertido en cuanto a turbidez. Esta operación puede hacerse mediante procesos de centrifugación y/o filtración, pero se recomienda usar tecnologías de floculación más sedimentación o flotación, por ser más económicas y permitir mayores caudales. También se pueden emplear membranas de retención de biomasa como las utilizadas en el ejemplo descrito en esta patente.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1. Esquema del proceso propuesto en una de sus aplicaciones para el tratamiento de agua de mina.

35 **Realización preferente de la invención**

El proceso propuesto puede ser logrado empleando diversos equipos y condiciones pero siempre que se respeten el orden y sentido de cada una de las etapas necesarias. En este sentido las microalgas se pueden producir en cualquier tipo de fotobioreactor, ya sea en condiciones autótrofas como mixotróficas o heterótrofas, pero lo que es importante es que la biomasa esté viva y no degradada para su uso en la etapa de remoción de metales pesados. Se propone como ejemplo más beneficioso producir la microalga depurando aguas residuales, de forma que se consiga un doble objetivo de producir biomasa de microalga viva muy barata y depurar a la vez un contaminante como el agua residual con alta carga de DQO, nitrógeno y fósforo. El reactor debe operar además en continuo, de forma que el caudal de microalga producido se pueda acoplar en continuo con la remoción de los metales pesados. La microalga producida se debe poner en contacto con el agua contaminada contenido los metales pesados y para ello se puede emplear cualquier tipo de reactor o unidad de contacto. En el ejemplo descrito se emplea un tanque agitado pero se pueden utilizar sistemas aireados o mezcladores estáticos, entre otros, siempre que se alcance el grado y tiempo de contacto necesario. Por último la separación de la biomasa y posibles precipitados generados a partir de los metales pesados se puede hacer por cualquier tecnología de separación de sólidos como centrifugación, filtración, sedimentación, flotación, membranas, etc.

Una realización preferente de la invención se muestra en la figura 1. En la misma el agua contaminada se emplea tanto para la producción de microalgas como para su depuración en la segunda unidad de contacto. En la primera unidad el agua contaminada se enriquece con nutrientes (fertilizantes) a baja concentración, para garantizar su

5 agotamiento en el medio, y se emplea para producir microalgas en un primer reactor, al cual se le inyecta CO₂ a demanda para favorecer el crecimiento de la microalga. La microalga producida se cosecha del sistema con el mismo caudal de entrada de agua contaminada con nutrientes, y pasa al segundo reactor. En este, el agua contaminada se pone en contacto con el cultivo de microalgas y se produce la remoción de los metales.
10 Dicho reactor está en este ejemplo equipado con una membrana de ultrafiltración de forma que se retiene la biomasa de microalgas, fluyendo a través de la misma el agua contaminada ya depurada y libre de sólidos. Una vez la biomasa agota su capacidad de tratamiento de agua ésta se retira y se gestiona adecuadamente como residuo peligroso por su alto contenido en metales pesados.

15 En el ejemplo de la invención el reactor de producción de microalgas propuesto es un reactor de capa fina cuyo volumen es de 440 litros, los cuales se distribuyen en 270 litros en las bandejas y 170 litros en el tanque. El tanque del fotobioreactor debe tener una capacidad de 450 litros para permitir la recogida de todo el volumen cuando la bomba de recirculado no esté en funcionamiento. El volumen de cultivo en el tanque del fotobioreactor debe tener la mayor altura posible durante el funcionamiento del reactor para facilitar el contacto con los gases injectados en este tanque, aire y CO₂ puro. El tanque del fotobioreactor está equipado con sistema de burbujeo para el suministro de aireación y CO₂ independientes, sonda de pH y sonda de nivel. La entrada de aire es constante mientras que la de CO₂ se activa en función del pH y se realiza a través de un burbujeador independiente del aire.

El medio de cultivo para las microalgas está compuesto por agua (pudiendo ser agua contaminada) y fertilizantes: NaNO₃, KH₂PO₄, MgSO₄ y micronutrientes. Estos fertilizantes, disueltos en agua, serán injectados en el tanque del fotobioreactor mediante bombas, pudiéndose emplear una bomba por cada compuesto o una sola bomba si se preparan soluciones estables y concentradas de la mezcla de compuestos. El volumen de fertilizantes aportado viene determinado por la concentración de fertilizantes en la solución concentrada y se puede regular controlando el tiempo de funcionamiento de las bombas empleadas. La entrada de agua al reactor (agua dulce o agua contaminada) se realiza mediante una bomba o activando una electroválvula si se dispone de agua con suficiente presión (> 1 kg/cm²). Se recomienda el registro del caudal mediante caudalímetro, o al menos una aproximación por tiempo de funcionamiento o apertura en el caso de que el caudal sea constante. El volumen de agua de lluvia recogido en el tanque determinado por un pluviómetro debe restarse a la cantidad de litros de agua aportados para la preparación de medio de cultivo, pero no así de los fertilizantes que resultan necesarios para el crecimiento de la biomasa.

45 El agua de entrada no requiere de tanque si hay un acceso directo a ella, mientras que las disoluciones de fertilizantes irán en tanques de diferentes tamaños en función de los requerimientos para la preparación del medio de cultivo. La salida del cultivo se realiza empleando una bomba conectada al tanque del fotobioreactor y controlada por el sensor de nivel en dicho tanque. Cuando el nivel quede por debajo del marcado para la operación del reactor se desactiva la bomba, mientras que al superar este nivel se activa dicha bomba, excepto cuando la bomba de recirculación de medio quede apagada, en este caso la bomba debe permanecer apagada. El caudal de la bomba es cuantificado con un caudalímetro o tiempo de funcionamiento en caso de caudal constante.

El cultivo cosechado es conducido al tanque de membrana, que consta de un volumen de dimensiones de 1.50 m de alto, 0.5 m de ancho y 0.40 m de largo. A este tanque también llega el agua contaminada (regulada por bomba o electroválvula si tiene suficiente presión) para ser tratada a un caudal máximo de 100 l/hora (caudal máximo de las membranas) y medido mediante caudalímetro o tiempo de funcionamiento o apertura en caso de caudal constante. En el tanque se coloca el módulo de membranas con un tamaño de poro inferior a 0.04 µm. El agua permea a través de la membrana por gravedad pero se puede instalar un sistema de bombeo para recoger el agua filtrada (caudal máximo 100 l/hora). Dicho módulo de membrana necesita además un pequeño caudal de aire para su mantenimiento limpio. El agua recogida a través de las membranas es el agua depurada, un caudalímetro determina en la línea de salida del agua depurada la cantidad de agua tratada y una sonda de conductividad con registro de datos en continuo insertada en esta línea determina la calidad de esta agua. La biomasa contaminada se recogerá a través de un rebosadero situado en la parte superior del tanque de membrana y se almacena o descarta. Esta salida puede ir acompañada de caudalímetro o calcularse por diferencia de caudales de entradas y salidas al tanque de membrana.

REIVINDICACIONES

1. Método de eliminación de metales pesados contenidos en aguas, empleando microalgas vivas que comprende:

5

- en primer lugar la producción de microalgas en modo continuo acoplada a un reactor secundario para su uso como agente biológico de remoción de metales.

10

- en segundo lugar la puesta en contacto de la microalga producida con los metales pesados, manteniendo vivas y no degradadas las células, para que puedan realizar los procesos biológicos, físicos y químicos involucrados en la remoción de los metales pesados.

15

- en tercer lugar la separación de la biomasa contaminada y los sólidos que la acompañan mediante sistemas de floculación y decantación, flotación o membranas, pudiéndose llevar a cabo en la misma unidad de contado.

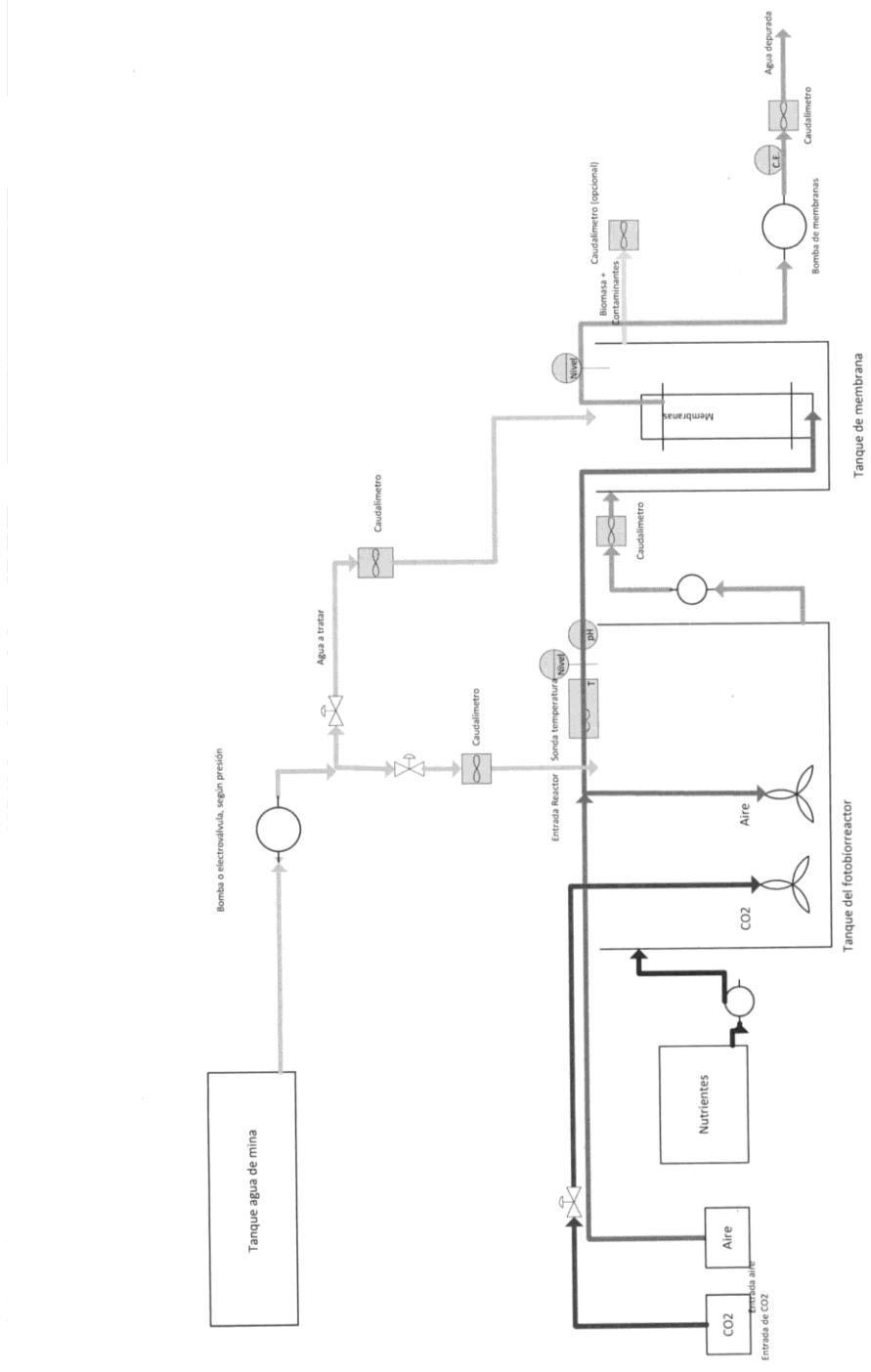


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201500861

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 20.11.2015

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: **C02F3/32** (2006.01)
C02F101/20 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | 56 | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|--------------------|----------------------------|
| Y | US 2007289910 A1 (DUNLOP ERIC H et al.) 20/12/2007, Párrafos 8, 28-30, 34, 35, 38, 39, 41; figuras 1 y 5. | | 1 |
| Y | US 2007117085 A1 (BARTHOMEUF JEAN et al.) 24/05/2007, Párrafos 16, 18, 65, 72, 82, 83, 95-106, 139-148; figuras 1 y 2. | | 1 |
| Y | US 2011247977 A1 (SONG KYUNG GUEN et al.) 13/10/2011, Párrafos 3, 6, 15, 16, 34, 35, 54; figura 3. | | 1 |
| Y | ES 2482440 A1 (UNIV CADIZ) 01/08/2014, Página 7, línea 3-página 9; figura 3. | | 1 |
| A | US 5447629 A (CHAUMONT DANIEL et al.) 05/09/1995, columna 2, línea 59-columna 3, líneas 43, columna 8, línea 65-columna 9, línea 13 | | 1 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

| | | |
|--|-------------------------------|---------------|
| Fecha de realización del informe 17.11.2017 | Examinador A. I. Polo Diez | Página 1/4 |
|--|-------------------------------|---------------|

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXTE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.11.2017

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones
Reivindicaciones 1

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | US 2007289910 A1 (DUNLOP ERIC H et al.) | 20.12.2007 |
| D02 | US 2007117085 A1 (BARTHOMEUF JEAN et al.) | 24.05.2007 |
| D03 | US 2011247977 A1 (SONG KYUNG GUEN et al.) | 13.10.2011 |
| D04 | ES 2482440 A1 (UNIV CADIZ) | 01.08.2014 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Novedad y actividad inventiva (art. 6.1 y 8.1 de L.P 11/1986)

Ningún documento de los citados en el informe del estado de la técnica reúne todas las características del método para eliminación de metales pesados objeto de la reivindicación de la solicitud.

Por lo tanto, la reivindicación 1 cumple el requisito de novedad.

El documento D01 es el documento más cercano del estado de la técnica ya que describe un método de eliminación de un metales pesados u otros contaminantes contenidos en agua empleando microalgas vivas que comprende: la producción de microalgas en un bioreactor en modo continuo, la puesta en contacto de las microalgas vivas con los metales pesados para que lleven a cabo la remoción de los mismos y la separación del biomasa contaminada (párrafos 8, 28-30, 34, 35, 38, 39, 41; figuras 1 y 5)

La diferencia entre la reivindicación de la invención y el documento D01, es que en D01 el crecimiento de las microalgas y la puesta en contacto con los metales pesados se realiza en el mismo bioreactor mientras que el método de la invención, hay dos bioreactores acoplados, en el primero se cultivan las microalgas en continuo, y en el segundo, se lleva a cabo la eliminación de los metales. Esta disposición, según la descripción de la solicitud, solucionaría el problema de los largos tiempos de crecimiento y baja duplicación de la biomasa de microalgas que se producen cuando la biorremedación se realiza en un único bioreactor.

El problema a resolver por la invención se puede considerar diseñar una instalación y/o procedimiento en el que se consigan menores tiempos de crecimiento o mayor duplicación de la biomasa.

La solución, aportada por la solicitud, ha sido acoplar dos reactores, uno en el que se cultivan las microalgas y otro en el que se lleva a cabo la remoción de los metales.

Sin embargo, dicha solución no se puede considerar inventiva a la vista de cualquiera de los documentos D02 a D04, en los cuales se divulgán diferentes sistemas para llevar a cabo la eliminación de contaminantes utilizando microalgas vivas cultivadas en un fotobioreactor. En todos ellos se utilizan dos reactores acoplados, uno de los cuales se dedica al cultivo de las microalgas y otro a la eliminación de los contaminantes, lo que supone poder mantener mayores concentraciones de algas en el fotobioreactor.

Se considera que sería evidente para un experto en la materia modificar el sistema de eliminación de metales pesados conocido en D01, acoplando dos reactores conforme a cualquiera de las instalaciones que divulgán los documentos D02, D03 o D04.

Por lo tanto, y teniendo en cuenta lo divulgado en D01 combinado con las enseñanzas de cualquiera de los documentos D02 a D04, la reivindicación 1 no cumple el requisito de actividad inventiva, y en consecuencia, no cumple los requisitos de patentabilidad del artículo 4.1 de la L.P. 11/1986.